УДК 66.023.2

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И ВЕЛИЧИНА ОБМЕННОГО ПОТОКА МЕЖДУ ФАЗАМИ

И.А. Тихомиров, Д.Г. Видяев, А.А. Гринюк

Томский политехнический университет
E-mail: orlov@phtd.tpu.edu.ru

Рассмотрена кинетика процесса переноса лёгкой компоненты между двумя несмешивающимися обменивающимися фазами: амальгамой и раствором. Математически описана плотность обменного потока между фазами. Проведена оценка обменного потока по параметрам одной фазы.

1. Перенос лёгкой компоненты между фазами

В общем виде, реакцию изотопного обмена в системе амальгама-раствор можно записать следующим образом:

$$Me_nHg+Me^*OH \leftrightarrow Me_n^*Hg+MeOH,$$

где Me и Me* – тяжёлый и лёгкий изотопы разделяемого элемента.

Скорость изотопного обмена между фазами, т.е. кинетика процесса, зависит от многих факторов: скорости перемешивания фаз, температуры, от концентрации лёгкой компоненты в фазах и т.д. С целью увеличения производительности процесс обмена ведут при неравновесных условиях, т.е. тогда, когда коэффициент разделения α несколько меньше равновесного. При этом принимаются в расчёт два фактора: производительность процесса и суммарная степень разделения. Оптимизация производится таким образом, чтобы при достаточно хорошей производительности обеспечивалась достаточно высокая степень разделения (т.е. чтобы коэффициент разделения лёгкой компоненты мало отличался от равновесного). Основное условие оптимизации: процесс ведётся таким образом, чтобы стоимость единицы получаемой продукции была минимальной.

Повышение кинетики обмена (при сохранении эффективности разделения) является первоочередной задачей [1–5]. Чтобы описать взаимосвязь между кинетикой обмена и эффективностью разделительного процесса, введём понятие о плотности обменного потока между фазами в [А/м^2], [г-экв/(см^2·с)].

Схематично (рис. 1) изобразим две несмешивающиеся обменивающиеся фазы – амальгаму и раствор с параметрами: V – объём фаз, N – количество вещества, г-экв/л (нормальность фаз), C – концентрация лёгкой компоненты в фазах, S – площадь соприкосновения фаз. На рис. 1 фаза I – амальгама, а фаза II – раствор.

II р-р	$N_2C_2V_2$
I Ам	$N_1C_1V_1$

Рис. 1. *Схема обменивающихся фаз*

Скорость обменного процесса между фазами будет определяться изменением содержания лёгкой компоненты в амальгаме и растворе за единицу времени. В рассматриваемом случае это происходит в результате перехода лёгкой компоненты из раствора в амальгаму, а тяжёлой из амальгамы в раствор.

Если обозначить плотность потока переноса по лёгкой компоненте как j [г-экв/(см^2·с)], уравнения баланса по лёгкой компоненте для фаз при обмене запишутся, соответственно, следующим образом:

$$\frac{d(N_1C_1V_1)}{dt}=jS; \quad \frac{d(N_2C_2V_2)}{dt}=-jS. \qquad (1)$$

Перенос лёгкой компоненты из раствора в амальгаму принимается за положительное направление.

Скорость переноса лёгкой компоненты из раствора в амальгаму, а тяжёлой – из амальгамы в раствор зависит от двух факторов: от скорости компонент в фазах к границе раздела фаз и от скорости обмена на границе раздела фаз (от того, как быстро достигается равновесие на границе раздела фаз) [1, 2].

Скорость обмена между фазами (т.е. кинетика обмена) будет определяться наиболее медленным из этих двух процессов. Конечно, оба эти процесса взаимосвязаны и протекают одновременно, но при определённых условиях можно считать, что обмен обусловлен, в основном, одним из этих процессов. В связи с этим рассмотрим два крайних случая.

1. Определяющим (наиболее медленным) является процесс установления равновесия на границе раздела фаз. В этом случае скорость подвода компонент (скорость диффузии) к границам раздела велика по сравнению со скоростью обмена между фазами.

Перенос лёгкой компоненты из раствора в амальгаму определяется разностью прямого и обратного потоков этой компоненты между фазами. Если $j_2 \rightarrow$I обозначить как плотность потока лёгкой компоненты из раствора в амальгаму, а $j_1 \rightarrow$II как плотность потока лёгкой компоненты в обратном направлении, то эти потоки можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} j_2 &\rightarrow \mathrm{I} = K_1N_2C_2(1-C_1)N_1, \\ j_1 &\rightarrow \mathrm{II} = K_2N_1C_1(1-C_2)N_2. \end{aligned} \qquad (2)$$

Здесь K_1 и K_2 – коэффициенты пропорциональности, называемые константами скоростей или кинетическими постоянными для переходов 2→I и I→2 соответственно.

Разность прямого и обратного потоков определяет результирующую плотность потока j лёгкой компоненты из раствора в амальгаму:

$$j = j_{2\to1} - j_{1\to2} =$$
$$= K_2 N_1 N_2 \left[\frac{K_1}{K_2} C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2) \right]. \qquad (3)$$

Можно показать, что отношение $\frac{K_1}{K_2}$ численно равно константе равновесия K обменной реакции и равновесному коэффициенту α_P.

Действительно, для состояния равновесия справедливо, что j=0, т.е. из ур. (3) следует:

$$\frac{K_1}{K_2} C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2) = 0, \text{ откуда } \frac{C_1}{1 - C_1} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{C_2}{1 - C_2},$$

а так как $\frac{C_1}{1 - C_1} = \beta_1; \frac{C_2}{1 - C_2} = \beta_2$, то $\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{K_1}{K_2}$. Известно, что для равновесного случая $\frac{\beta_1}{\beta_2} = \alpha_p$. Это позволяет сделать заключение:

$$\frac{K_1}{K_2} = \alpha_p = K.$$

Таким образом, на основании этого соотношения ур. (3) запишется следующим образом (с переходом от α_p к α):

$$j = K_2 N_1 N_2 [\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)]. \qquad (4)$$

Отметим также, что произведение $K_2 N_1 N_2$ представляет собой величину, постоянную для данных условий обмена и геометрии опыта, т.е. $K_2 N_1 N_2$=const.

2. Будем теперь считать, что определяющим фактором для кинетики обмена в рассматриваемом случае является диффузия в обменивающихся фазах.

В этом случае обменное равновесие на границе раздела фаз устанавливается быстрее, чем процесс переноса компонент в фазах за счёт диффузии. Т.о., определяющим (более медленным процессом) будет диффузия в фазах.

Плотность тока диффузии лёгкой компоненты в фазах можно оценить следующим образом:

$$j = -D_1 N_1 \frac{dC_1}{dx} = D_2 N_2 \frac{dC_2}{dx}. \qquad (5)$$

Здесь D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии в фазах.

Для процесса обмена, в этом случае, воспользуемся схемой, изображённой на рис. 2.

Исходя из рис. 2, градиенты концентраций могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{dC_1}{dx} = \frac{C_1 - C_1^0}{b_1}; \; -\frac{dC_2}{dx} = \frac{C_2 - C_2^0}{b_2}. \qquad (6)$$

Подставляя приближённое значение градиентов в ур. (6) получим:

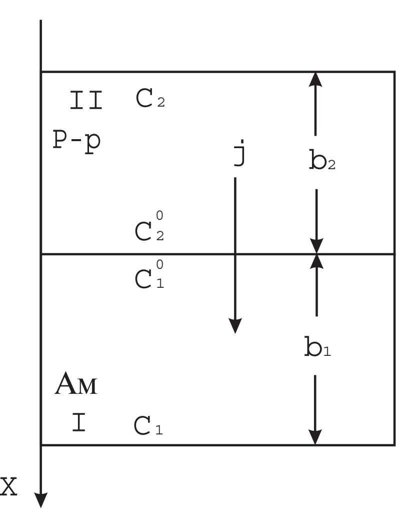


Рис. 2. *Схема переноса лёгкой компоненты из раствора в амальгаму*

$$j\left[\frac{b_1}{D_1 N_1}\right] = C_1^0 - C_1 \text{ Ł } j\left[\frac{b_2}{D_2 N_2}\right] = C_2 - C_2^0.$$

Сложив эти два уравнения, будем иметь:

$$j\left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2}\right] = (C_1^0 - C_2^0) - (C_1 - C_2). \qquad (7)$$

На границе раздела $C_1^0 - C_2^0 = \Delta C$, а поэтому с хорошим приближением можно написать:

$$C_1^0 - C_2^0 = \varepsilon C_2 (1 - C_1) \text{ т.к. } \Delta C \approx \varepsilon C_2 (1 - C_1).$$

Используя это соотношение, преобразуем ур. (7) к следующему виду:

$$j\left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2}\right] = (\alpha - 1) C_2 (1 - C_1) - (C_1 - C_2),$$

откуда:

$$j = \frac{\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)}{\left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2}\right]}. \qquad (8)$$

Заметим, что коэффициент $\frac{1}{\left[\frac{b_1}{D_1 N_1} + \frac{b_2}{D_2 N_2}\right]}$ для данных условий обмена и геометрии опыта будет величиной постоянной.

2. Понятие о плотности обменного потока между фазами

Сравнивая полученные выражения (4) и (8) для плотности потока лёгкой компоненты при обмене, мы видим, что они отличаются лишь своими коэффициентами пропорциональности (постоянными).

Это даёт нам право сделать заключение, что в общем случае, когда действуют оба фактора, выражение для плотности потока лёгкой компоненты может быть записано в следующем виде:

$$j = J_0 [\alpha C_2 (1 - C_1) - C_1 (1 - C_2)]. \qquad (9)$$

Здесь J_0 – некоторая постоянная, зависящая лишь от конкретных условий обмена.

Величина J_0 характеризует интенсивность обменного процесса и называется плотностью обменного потока. J_0 – максимально возможная ионообменная плотность тока переноса между фазами.

Величина J_0 для конкретных условий обмена и геометрии опыта может быть найдена экспериментальным путём. Найдём выражение для оценки J_0 по экспериментальным данным.

Подставим в ур. (1) выражение для j из ур. (9). Получим:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{J_0}{V_1N_1}\cdot S[\alpha C_2(1-C_1)-C_1(1-C_2)], \quad (10a)$$

$$-\frac{dC_2}{dt} = \frac{J_0}{V_2N_2}\cdot S[\alpha C_2(1-C_1)-C_1(1-C_2)], \quad (10б)$$

Уравнения можно сложить и преобразить к виду:

$$\frac{d(\Delta C)}{dt} = J_0S\left[\frac{1}{V_1N_1}+\frac{1}{V_2N_2}\right]\times \times[\alpha C_2(1-C_1)-C_1(1-C_2)]. \quad (11)$$

Здесь ΔC=C_1–C_2 – разность концентраций вещества в фазах при любых значениях t. Учтём теперь:

$$\alpha C_2(1-C_1)-C_1(1-C_2) = = (\alpha-1)C_2(1-C_1)-(C_1-C_2) = \Delta C_p - \Delta C.$$

Т.к. с хорошим приближением $(\alpha-1)C_2(1-C_1)\approx\Delta C_p$, где ΔC_p – равновесная разность концентраций. Таким образом, (C_1–C_2) будет разностью концентраций (ΔC) в фазах в любой момент времени. В связи с этим уравнение (11) можно привести к следующему интегральному виду:

$$\int\limits_{\Delta C_0}^{\Delta C}\frac{d(\Delta C)}{\Delta C_p-\Delta C} = \int\limits_{t_0}^{t} J_0\cdot S\left[\frac{1}{V_1N_1}+\frac{1}{V_2N_2}\right]dt.$$

Интегрируя данное уравнение, получим:

$$\ln\frac{\Delta C_p-\Delta C}{\Delta C_p-\Delta C_0} = -J_0\cdot S\left[\frac{1}{V_1N_1}+\frac{1}{V_2N_2}\right]\cdot(t-t_0). \quad (12)$$

Из ур. (12) следует:

$$J_0 = \frac{1}{\left[\frac{1}{V_1N_1}+\frac{1}{V_2N_2}\right]\cdot S(t-t_0)}\ln\frac{\Delta C_p-\Delta C_0}{\Delta C_p-\Delta C}. \quad (13)$$

Все величины в ур. (13) для оценки J_0 находятся опытным путём. Значения ΔC_p, ΔC и ΔC_0 – определяются аналитическими методами (масс-спектрометрическим, флотационным способом и т.д.). Таким образом, удаётся оценить J_0 при различных условиях. Условия опыта можно выбрать так, что t_0=0 и ΔC_0=0. В этом случае выражение (13) приводятся к виду:

$$J_0 = \frac{1}{\left[\frac{1}{V_1N_1}+\frac{1}{V_2N_2}\right]\cdot St}\ln\frac{\Delta C_p}{\Delta C_p-\Delta C}. \quad (14)$$

Из ур. (13) и (14) можно найти функциональную зависимость для ΔC от t и J_0:

$$\Delta C = \Delta C_p - (\Delta C_p - \Delta C_0)e^{-J_0S\left[\frac{1}{V_1N_1}+\frac{1}{V_2N_2}\right](t-t_0)}, \quad (15a)$$

$$\Delta C = \Delta C_p\left[1-e^{-J_0S\left(\frac{1}{V_1N_1}+\frac{1}{V_2N_2}\right)t}\right]. \quad (15б)$$

при ΔC=0 и при t=0 [6].

3. Оценка обменного потока по параметрам одной фазы

Покажем оценку обменного потока по параметрам одной фазы. Воспользуемся рис. 1 и запишем уравнение баланса масс по лёгкой компоненте (в соответствии с законом сохранения вещества) для системы без потерь:

$$Q = V_1N_1C_1 + V_2N_2C_2 = V_1N_1C_{10} + V_2N_2C_{20} = \text{const}. \quad (16)$$

Здесь: C_{10} и C_{20} – реальные концентрации в фазах в начальное время t_0; C_1 и C_2 – реальные концентрации в фазах в любое время t; Q – общее количество лёгкого изотопа в фазах.

Из ур. (16) следует:

$$C_{20} = \frac{Q-V_1N_1C_{10}}{N_2V_2};\ \frac{Q}{V_2N_2} = C_{10}\cdot\frac{V_1N_1}{V_2N_2}+C_{20}. \quad (17)$$

Воспользуемся соотношениями (17) и преобразуем ур. (10a), исключив из него C_2, к следующему виду:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{J_0S}{V_1N_1}\left[\begin{array}{l}\alpha\cdot\frac{Q-V_1N_1C_1}{V_2N_2}(1-C_1)- \\ -C_1\left(1-\frac{Q-V_1N_1C_1}{V_2N_2}\right)\end{array}\right]. \quad (18)$$

Введём обозначения: $\frac{V_1N_1}{V_2N_2}=a,\ \frac{Q}{V_2N_2}=aC_{10}+C_{20}=b.$

После этого ур. (18), с учётом разделения переменных, принимает вид:

$$\frac{dc}{C_1^2-\frac{1+a\alpha+b\varepsilon}{a\varepsilon}C_1+\frac{b\alpha}{a\varepsilon}} = \frac{J_0\cdot S\cdot a\cdot\varepsilon}{V_1N_1}dt. \quad (19)$$

При интегрировании от C_{10} до C и от t_0 до t будем иметь:

$$\int\limits_{C_{10}}^{C}\frac{dC}{(C-x_1)(C-x_2)} = \frac{J_0\cdot S\cdot a\cdot\varepsilon}{V_1N_1}(t-t_0). \quad (20)$$

Здесь: $x_{12} = \frac{1}{2}\cdot\frac{1+a\alpha+b\varepsilon}{a\varepsilon}\pm\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{1+a\alpha+b\varepsilon}{a\varepsilon}\right)^2-\frac{b\alpha}{a\varepsilon}}$ – корни квадратного уравнения для $C_{1,2}$ из ур. (19).

С учётом того, что $a=\frac{V_1N_1}{V_2N_2}$, а t–t_0=Δt, для J_0 из (20) получим:

$$J_0 = \frac{V_1N_1}{a\cdot\varepsilon\cdot S(x_1-x_2)\Delta t}\ln\frac{(C_1-x_1)(C_{10}-x_2)}{(C_1-x_2)(C_{10}-x_1)}.$$

Таким образом, только по параметрам, характеризующим амальгаму, можно оценить величину J_0. Аналогичным путём J_0 можно оценить, используя лишь параметры раствора. В этом случае:

$$J_0 = \frac{V_2 N_2}{a \cdot \varepsilon \cdot S(x_1 - x_2)\Delta t} \cdot \ln \frac{(C_2 - x_2)(C_{20} - x_1)}{(C_2 - x_1)(C_{20} - x_2)}.$$

Здесь x_1 и x_2 – корни характеристического уравнения для C_2 такие, как в (20).

Величина J_0 может быть выражена в [г-экв/(с·см^2)], [г-экв/(с·м^2)] или в [А/см^2] и [А/м^2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыскин Г.Я., Пташник В.Б. Кинетика изотопного обмена в системе амальгама лития – водный раствор LiCl // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. – № 1. – С. 108–111.
2. Князев Д.А., Цивадзе А.Ю., Клинский Г.Д., Левкин А.В. Кинетика изотопного обмена лития в амальгамных системах // Известия ТСХА. – 1988. – № 2. – С. 166–168.
3. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. – М.: ИздАТ, 2003. – 376 с.
4. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. – М.: Атомиздат, 1960. – 436 с.
5. Андреев Б.М., Полевой А.С. Методы исследования процессов изотопного обмена. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. – 79 с.

УДК 621.039.542.34